

Antoni RÓŻOWICZ
Sebastian RÓŻOWICZ
Mariusz DELĄG

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI LUMINOFORÓW STOSOWANYCH W NISKOCIŚNIENIOWYCH RTĘCIOWYCH LAMPACH WYŁADOWCZYCH I ICH WPŁYW NA SPRAWNOŚĆ ŚWIETLNA

STRESZCZENIE *W artykule przedstawiono wyniki badań powierzchni i przekrojów powłok luminoforowych w lampach fluorescencyjnych na kształtowanie ich parametrów świetlnych. Szczególną uwagę poświęcono tym parametrom, które wpływają na kształtowanie się parametrów świetlnych, takich jak skuteczność świetlna. Przedstawiono wyniki pomiarów skuteczności świetlnej i współczynnika przepuszczenia w funkcji zmian grubości powłoki luminoforu i niektórych parametrów fizycznych luminoforów stosowanych w lampach fluorescencyjnych zasilanych napięciem przemiennym. Na podstawie otrzymanych wyników podano wnioski dotyczące skuteczności świetlnej w funkcji grubości powłok luminoforu.*

Słowa kluczowe: *niskociśnieniowa rtęciowa lampa wyładowcza, luminofor, sprawność świetlna*

dr hab. inż. Antoni RÓŻOWICZ, prof. P.Śk.

e-mail: rozowicz@tu.kielce.pl

mgr inż. Sebastian RÓŻOWICZ

e-mail: s.rozowicz@tu.kielce.pl

mgr inż. Mariusz DELĄG

e-mail: m.delag@tu.kielce.pl

Katedra Urządzeń Elektrycznych i Techniki Świetlnej
Politechnika Świętokrzyska

1. WPROWADZENIE

W niskociśnieniowych lampach wyładowczych światło powstaje przez pobudzenie pary rtęci znajdujących się między dwiema elektrodami. Efektem niskociśnieniowego wyładowania jest generacja dwóch linii rezonansowych rtęci w części nadfioletu widma: 184,9 i 253,7 nm i relatywnie słabych linii 313, 365, 405, 435, 546 nm. Intensywność promieniowania wyjściowego UV określają cztery główne czynniki: ciśnienie par rtęci, rodzaj gazów pomocniczych, wymiary rury wyładowczej i gęstość prądu. Luminofory wprowadzone na wewnętrzną ściankę rury wyładowczej powinny być zdolne absorbować promieniowanie UV, a ich pasmo emisyjne z kolei powinno być możliwie szerokie i leżeć głównie w widzialnej części widma. Ponadto zbudowane są one z kryształów o różnych wielkościach drobin, a więc grubość powłoki luminoforu zależy od rozmiaru cząstek kryształów i ich rozkładu, a to w sposób istotny wpływa na sprawność konwersji promieniowania UV na widzialne.

2. RODZAJE LUMINOFORÓW

Jeśli źródłem światła jest wyładowanie niskociśnieniowe par rtęci, należy zamienić promieniowanie UV na światło. W tym celu stosuje się materiały fluorescencyjne umieszczone na wewnętrznej ściance rury wyładowczej, tzw. proszek fluorescencyjny (luminofor).

Obecnie w lampach fluorescencyjnych, w zależności od ich docelowego przeznaczenia, stosuje się luminofory, które można podzielić na kilka grup, z tym, że najczęściej wyodrębnia się dwie grupy:

- standardowe – z reguły są to halofosforany wapnia aktywowane antymonem i manganem;
- wąskopasmowe – najczęściej są to gliniany lub borany aktywowane lantanowcami: europem lub terbem.

Lampy fluorescencyjne z luminoforami standardowymi cechują się niskim wskaźnikiem oddawania barw $R_a \geq 50$ (ang. CRI – *colour rendering index*), dlatego ich zastosowanie jest ograniczone. Wskaźnik ten można poprawić, dodając różne związki chemiczne. Doboru związków dokonuje się na podstawie rozkładu emisji luminoforu, natomiast poprawę wskaźnika oddawania barw uzyskuje się kosztem zmniejszenia parametrów świetlnych.

TABELA 1

Przegląd ważniejszych luminoforów stosowanych w lampach fluorescencyjnych klasy 1a i 1b [4, 12], Ahs – kwantowy współczynnik absorpcji, QE – kwantowy współczynnik wydajności energii

Lp	Luminofor	Aktywator	Ahs [%]	QE [%]	Maksimum emisji [nm]
1.	Glinian barowo magnezowy	Eu ²⁺	86	93	449
2.	Glinian strontu	Eu ²⁺	89	81	480
3.	Glinian barowo magnezowy	Mn ²⁺	84	84	514
4.	Glinian magnezowo cerowy	Tb ³⁺	93	90	542
5.	Boran magnezowo gazolino-cerowy	Tb ³⁺	93	89	545
6.	Tlenek itru	Eu ³⁺	78	84	610
7.	Boran magnezowo gazolino-cerowy	Mn ²⁺ , Tb ³⁺	92	78	545,623
8.	Glinian itru	Ce ³⁺	60	31	575
9.	Boran magnezowo terbo-cerowy	Mn ²⁺	78	92	623

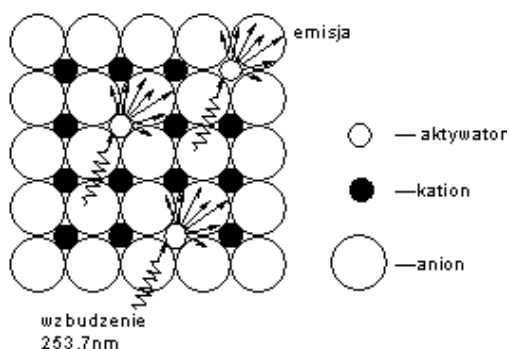
W grupie lamp fluorescencyjnych z luminoforami wąskopasmowymi można wyróżnić: trójpasmowe o wskaźniku oddawania barw $R_a \geq 80$ (klasa 1b) i super o wskaźniku oddawania barw $R_a \geq 90$ (klasa 1a). Luminofory klasy 1b są wynikiem mieszania trzech luminoforów emitujących w wąskich pasmach fale długości 440, 540 i 610 nm. Natomiast luminofory klasy 1a (absorbują linię 435 nm w widmie rtęci) stanowią połączenie luminoforów emitujących pasma z maksimami 440, 540 oraz 623 nm. Obecnie dostępna jest szeroka gama luminoforów o różnych właściwościach emisyjnych. Ważniejsze z nich przedstawiono w tabeli 1.

3. FIZYKOCHEMIA LUMINOFORÓW

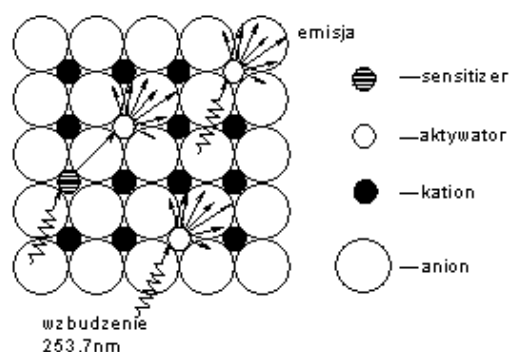
Luminofory są materiałami polikrystalicznymi, w których część kationów zastąpiona została przez iluminujący jon, zwany aktywatorem (rys. 1).

Główna sieć utworzona jest przez aniony i kationy (Ba³⁺, B³⁺, Al³⁺, Y³⁺ i lantanowce). Aktywatorem (A) są jony, które zastępują część kationów w sieci i przetwarzają UV na światło widzialne. W lampach klasy 1a i 1b jako aktywatora używa się jonów Eu²⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ i Mn²⁺ [10, 11]. Obecność aktywatora nie zawsze wystarcza do uzyskania odpowiedniej absorpcji i emisyjności. W takiej kompozycji chemicznej luminoforu część promieniowania UV może

nie być w ogóle absorbowana, dlatego stosuje się dodatkowo czynnik uczulający zwany sensitizerem (S). Układ sieci krystalicznej luminoforu z aktywatorem i sensitizerem przedstawiono na rysunku 2. Czynnik uczulający wchłania przypadkowe promieniowanie UV i transformuje je do aktywatora, który w efekcie daje emisję z wyższą wydajnością. Często jako sensitizera używa się jonów Ce^+ , Gd^+ oraz innych [8].



Rys. 1. Schematyczny rysunek sieci krystalicznej luminoforu z aktywatorem



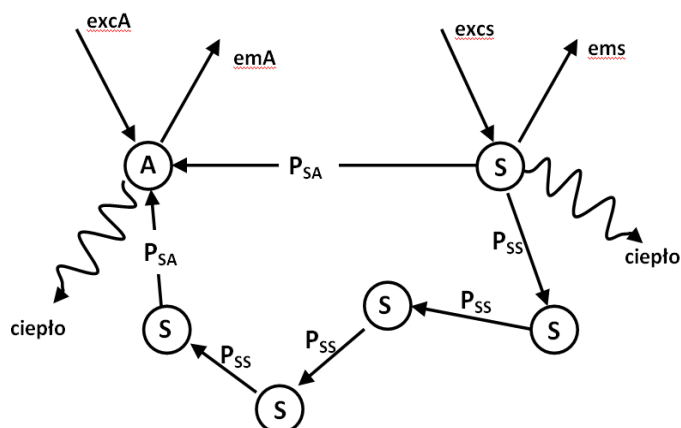
Rys. 2. Schemat sieci krystalicznej luminoforu z aktywatorem i czynnikiem uczulającym – sensitizerem

Jak wynika z rysunków 1 i 2, transfer energii decyduje o własnościach luminoforów, takich jak np. współczynnik sprawności. Należy rozróżnić dwa rodzaje transferu energii. W pierwszym przypadku transferowana jest cała energia, w drugim – tylko jej część. Cała energia wymieniana jest między poziomami emisyjnymi o takiej samej energii i może się to odbywać zarówno bezpośrednio od czynnika uczulającego do aktywatora, jak i przez kilka innych czynników uczulających i pośrednictwo np. gadolinu (rys. 3). Natomiast jeśli tylko część energii jest transferowana, wtedy występuje tzw. relaksacja skrośna. Z powodu złożoności pasm energetycznych jonów lantanowców, transfer energii między nimi jest skomplikowany [1, 3]. Przejścia pomiędzy różnymi poziomami mogą prowadzić do koncentracji gaszącej [1]. Po przejściu jonu aktywatora ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego mogą zachodzić różne procesy, jak:

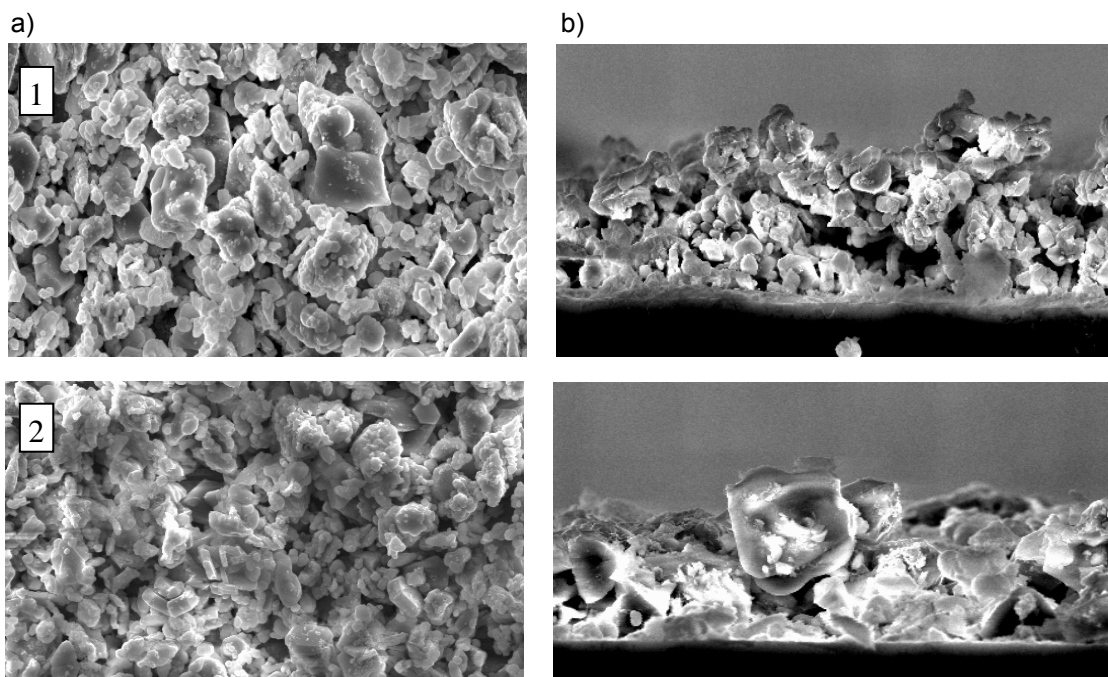
- deekscytacja niepromienista – w tym wypadku luminofor będzie cechował się bardzo niskim współczynnikiem sprawności;
- przejście radiacyjne na poziom podstawowy – ma miejsce podczas emisji – jon zachowuje się jak aktywator;
- transfer energii ma miejsce do jonu najbliższego lub dalszego – wzbudzony jon zachowuje się jak czynnik uczulający.

Ostatni proces jest szczególnie ważny dla aktywatorów, które nie są wystarczająco wzbudzone przez promieniowanie UV rtęci. Każdy luminofor ma złożoną strukturę chemiczną decydującą o jego właściwościach. Ponadto

w mieszaninach luminoforów może także następować interakcja między poszczególnymi składnikami. Interakcje mogą powodować efekty antagonistyczne lub synergistyczne, w wyniku których można uzyskać zupełnie inne własności, niż wynikające z właściwości każdego z nich. Efekty antagonistyczny i synergistyczny są trudne do interpretacji, co wynika ze złożoności zachodzących tam zjawisk o charakterze fizyczno-chemicznym, związanych z mechanizmem i rolą poszczególnych atomów lub związków chemicznych w mieszaninach luminoforów, dlatego najbardziej obiektywną metodą ich weryfikacji jest eksperyment [2, 6, 7].



Rys. 3. Schemat transferu energii w luminoforze pomiędzy A-S i S-S;
 emA – emisja od aktywatora;
 ems – emisja od sentyzytera;
 $excS$ – wzbudzenie;
 P_{SA} , P_{SS} – transfer energii



Rys. 4. Kryształy luminoforu (warstwy proszku fluorescencyjnego) w lampach różnych klas; 1) dla temperatury barwowej 2700 K; 2) dla temperatury barwowej 4000 K. a) widok z góry; b) przekrój

Jak wynika z powyższej analizy, o skuteczności i sprawności luminoforu (proszku fluorescencyjnego) decyduje wiele zjawisk i czynników zachodzących w poszczególnych luminoforach (czerwonym, zielonym i niebieskim), jak i ich mieszaninie. Na parametry luminoforu wpływa wiele zmiennych zdeterminowanych, jak i losowych, a te z kolei wpływają na parametry świetlne lamp.

Luminofory zbudowane są z kryształów o różnych wielkościach drobin, które pokrywają wewnętrzną ściankę szklanej rury wyładowczej (rys. 4). Obraz powierzchni i przekrojów powłok luminoforowych w lampach różnych klas wraz z odniesieniem markera uzyskano metodą skaningu elektronowego.

Grubość warstwy luminoforu zależy od rozmiaru cząstek kryształów i ich rozkładu [9]. Cechą szczególną każdego luminoforu jest zdolność absorpcyjna definiowana jako kwantowy współczynnik absorpcji [1]:

$$Ahs = \frac{N_w}{N} \cdot 100\% \quad (1)$$

oraz zdolność emisyjna w zakresie widma widzialnego definiowana jako kwantowy współczynnik wydajności energii:

$$QE = \frac{N_e}{N_w} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

- N_w – liczba pochłoniętych fotonów;
- N_e – liczba wyemitowanych fotonów;
- N – sumaryczna liczba fotonów.

Wartości Ahs i QE luminoforów stosowanych w lampach klasy o 1a i 1b przedstawiono w tabeli 1.

W lampach fluorescencyjnych fotony są absorbowane głównie z linii 253,7 nm i 184,9 nm wyładowania rtęci. W praktyce pomiar Ahs i QE nie jest prosty, dlatego wartości te określa się w stosunku do przyjętego standardu. Wartości Ahs silnie zależą od struktury siatki kryształu, gabarytów cząstek i grubości powłok luminoforowych, nie są podawane i również nie są przedmiotem analizy niniejszego artykułu.

4. KONWERSJA PROMIENIOWANIA UV NA PROMIENIOWANIE WIDZIALNE W LAMPACH KLASY 1a I 1b

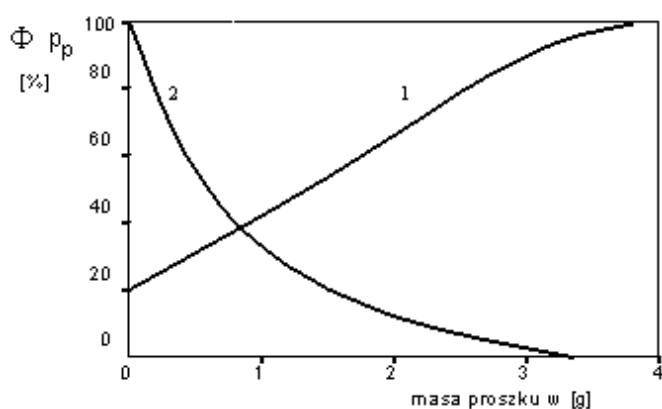
Luminofory wprowadzone do wnętrza ścianki rury wyładowczej powodują konwersję promieniowania UV na widzialne. Użyte w lampach fluores-

cencyjnych powinny oczywiście być zdolne absorbować promieniowanie 184.9, 253.7, 313 nm – w przypadku lamp klasy 1b oraz 184.9, 253.7, 313, 365, 405, 435 nm – w przypadku lamp klasy 1a, pochodzące z niskociśnieniowego wyładowania rtęci. Inaczej mówiąc, linie rezonansowe z niskociśnieniowego wyładowania rtęci powinny być absorbowane przez luminofor. Pasma emisyjne luminoforu z kolei powinno być możliwie szerokie i leżeć głównie w widzialnej części widma elektromagnetycznego.

Analiza zjawisk fizycznych, które powodują konwersję promieniowania UV na widzialne za pomocą proszków fluorescencyjnych, powinna uwzględniać przejścia między poziomami energetycznymi kryształów luminoforu oraz rozkład domieszek w siatce krystalicznej, określających charakter emisji luminoforów.

5. WPŁYW PARAMETRÓW POWŁOK LUMINOFOROWYCH NA SPRAWNOŚĆ ŚWIETLNA

Grubość warstwy proszku fluorescencyjnego decyduje także o parametrach świetlnych. Jak wykazują wyniki badań (rys. 5), zwiększanie grubości warstwy luminoforu powoduje zwiększanie absorpcji światła przez warstwę kryształów luminoforu; w efekcie zmniejsza się ilość światła wychodzącego. Natomiast w przypadku cieńszych powłok, część promieniowania UV przedostaje się między kryształami do ścianki szkła bez szansy na absorpcję przez kryształy luminoforu i konwersji na światło. Uzyskanie największej wartości strumienia świetlnego jest możliwe przy grubości warstwy proszku fluorescencyjnego wynoszącego od trzech do czterech drobin [11].

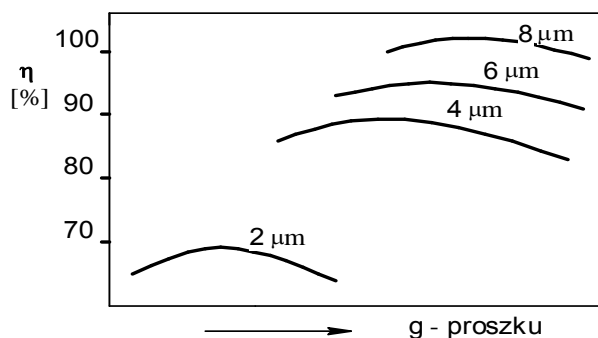


Rys. 5. Relacja między grubością proszku fluorescencyjnego a strumieniem świetlnym:

1 – strumień świetlny; 2 – współczynnik przepuszczania UV proszku fluorescencyjnego [10]

Zależność pomiędzy współczynnikiem przepuszczania (p_p) UV proszku a strumieniem świetlnym w funkcji masy proszku przedstawiono na rysunku 5. Istotnym czynnikiem, który także wpływa na wartość strumienia świetlnego lampy, jest rozmiar cząstek kryształów i ich rozkład – zbyt małe kryształy nie są odpowiednie

dnie dla skutecznej przemiany promieniowania UV na widzialne (rys. 6), gdyż odbicia fal od małych cząstek są znacznie większe niż od kryształów o większych rozmiarach.



Rys. 6. Sprawność świetlna (η) w funkcji masy proszku dla różnych średnic ziaren luminoforu

Jak zatem widać, grubość warstwy kryształów luminoforu, wymiary ich cząstek oraz rozkład mają istotne znaczenie dla kształtowania się parametrów świetlnych lamp. Wynika stąd, iż zmniejszanie grubości proszku fluorescencyjnego prowadzi do zwiększenia wartości współczynnika przepuszczenia, gdyż wartość jego dąży do jedności przy grubości proszku dążącej do zera (rys. 5). Z kolei, jeśli warstwa luminoforu jest zbyt gruba, światło generowane przez głębsze warstwy kryształów zostanie zaabsorbowane przez samą warstwę. Trzecim czynnikiem, który wpływa na sprawność lampy, jest rozmiar cząstek kryształów i ich rozkład.

6. PODSUMOWANIE

Wyniki przeprowadzonych badań i analiz niektórych właściwości proszków fluorescencyjnych wskazują, że:

- każdy luminofor ma złożoną strukturę chemiczną decydującą o jego właściwościach, dlatego w mieszaninach luminoforów może nastąpić interakcja między poszczególnymi składnikami, która może powodować efekty antagonistyczne lub synergistyczne;
- wysoką absorpcję i emisyjność proszku fluorescencyjnego (który ma budowę polikrystaliczną) uzyskuje się poprzez zastąpienie części kationów iluminującym jonem (aktywatorem) i dodatkowo czynnikiem uczulającym (sensitizerem);
- grubość warstwy luminoforu oraz rozkład cząstek drobin wpływa w sposób bardzo istotny na parametry świetlne niskociśnieniowych rtęciowych lamp wyładowczych.

LITERATURA

1. Blasse G., Grabmaier B.C.: Luminescent materials, Springer-Varlag, Berlin, 1994.
2. Burakowski T., Wierzchoń T.: Surface engineering of metals-principles equipment, Technologie, SRS Press Boca Roton, London-New York, Washington D.C., 1999.
3. Feldman C., Juestel T., Wiechert D.: Degradation of BaMgAl10O17:Eu, International Symposium on the Physics and Chemistry of Luminescent Materials, 198th Meeting – Phoenix, Arizona, October 2000.
4. Godlewski J.: Generacja i detekcja promieniowania optycznego, PWN, Warszawa, 1997.
5. Haken H., Wolf H.: Atomic and Quantum Physics Berlin, Spinger, 1987.
6. Justel T., Lade H., Mayer W., Meijerink A., Wiechert D.U.: Thermoluminescence spectroscopy of Eu and Mn doped BaMgAl10O17, Journal of Luminescence, No 101, 2002.
7. Ozimina D.: Resarch of mechanism acivity of antimony thioantimonate tribological system, Tribology Letters, Vol. 13, 2002.
8. Peimin G., Fei Z., Guobao L., Fuhui L., Shujian T., Xiping J.: Novel phosphors of Eu3+, Tb3+ or Bi3+ activated Gd2GeO5, Journal of Luminescence, Vol. 105, 2003.
9. Różowicz A.: Wpływ częstotliwości prądu zasilającego lampy fluorescencyjne na ich wybrane parametry eksploatacyjne, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2004.
10. Różowicz A.: Materiały fluorescencyjne stosowane w niskoprężnych lampach wyładowczych i ich wpływ na tętnienie światła, Przegląd elektrotechniczny, nr 5, 2004.
11. Różowicz A.: Quantities influencing the light ripple depth of fluorescent lamps supplied with A/C voltage of various frequencies, Archives of Electrical Engineering, Vol. LIV, No. 212, 2005.
12. Wybourne B.G.: Spectroscopic properties of rare earths, New York, 1965.

Rękopis dostarczono dnia 20.04.2012 r.

CHOOSEN PROPERTIES OF PHOSPHORS USED
IN LOW-PRESSURE MERCURY DISCHARGE LAMPS.
THEIR IMPACT ON LIGHT EFFICIENCY

Antoni RÓŻOWICZ,
Sebastian RÓŻOWICZ, Mariusz DELĄG

ABSTRACT *Impact of the surface and cross phosphor coating in fluorescent lamp on light parameters is showed in the paper. Particular attention was paid to parameters that influence on light parameters such as the luminous efficacy. The results of measurements of light efficiency and transmission factor in function of phosphor thickness changes and some physical parameters of phosphors used in fluorescent lamps are showed.*

Keywords: *low-pressure mercury discharge lamp, phosphor, lighting efficiency*

Dr hab. inż. Antoni RÓŻOWICZ, prof. PŚk – pracuje w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Świetlnej Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Studia wyższe ukończył w 1975 r. na Wydziale Elektrycznym Politechniki Częstochowskiej w Częstochowie. Doktoryzował się w 1987 r. na Wydziale Elektrycznym Politechniki Śląskiej. Autor wielu publikacji i opracowań naukowo-badawczych z zakresu elektroenergetyki i oświetlenia elektrycznego.



Mgr inż. Mariusz DELĄG – pracuje w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Świetlnej Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Studia wyższe ukończył w 2001 r. na Wydziale Elektrycznym Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Autorem publikacji i opracowań naukowo-badawczych z zakresu oświetlenia elektrycznego.

Mgr inż. Sebastian RÓŻOWICZ – pracuje w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Świetlnej Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Studia wyższe ukończył w 2002 r. na Wydziale Elektrycznym Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Autor publikacji i opracowań naukowo-badawczych z zakresu oświetlenia elektrycznego i techniki motoryzacyjnej.

